

ÁCIDO CICLOPENTILIDENO-BIS(TIOGLICÓLICO) COMO REAGENTE PARA A DETERMINAÇÃO UV-ESPECTROFOTOMÉTRICA DE PRATA

Valdeni Luiz DRESSLER*
José Adriano KIELLING*
Ayrton Figueiredo MARTINS*

■ RESUMO: Preparou-se o ACPPTG a partir da ciclopentanona e do ácido tioglicólico e estudou-se a sua aplicabilidade a determinação UV-espectrofotométrica de prata. Com base na análise deste metal em amostra real e comparação com a espectroscopia de absorção atômica em forno de grafite, avaliou-se o desempenho do método espectrofotométrico proposto.

■ UNTERMOS: Espectrofotometria; ácido tiopolicarboxílico; prata.

Introdução

A presença de enxofre como elemento eletrodoador em ácido policarboxílico aumenta consideravelmente sua afinidade com cátions moles, tais como Ag(I) , Cu(I) , Pd(II) e Hg(II) ^{1,2}. A partir de cetonas cíclicas pode-se chegar a tioacetais do ácido tioglicólico com características de bases moles variáveis³, em função da maior ou menor tensão no anel (Figura 1).

O derivado correspondente da ciclopentanona, ácido ciclopentilideno-bis(tioglicólico), ACPPTG, demonstrou elevada tendência à formação de complexo, relativamente estável, com o íon Ag^+ , sendo por esta razão, escolhido para o presente estudo.

Anteriormente, foi demonstrado que ligantes semelhantes formam complexos com uma relação metal:ligante 1:1, sendo que aqueles com anel quelante de cinco membros revelam maior estabilidade⁴.

Com exceção dos trabalhos de Pitombo^{1,5}, Napoli^{2,6} e Martins et al.^{3,7}, não há registro, na literatura, do emprego desta classe de ligantes na determinação analítica de metais por absorciometria UV-visível. Embora a faixa do ultravioleta seja muito

* Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria, -RS.

sensível a interferências, métodos espectrofotométricos desenvolvidos nesta região do espectro, com base em reagentes orgânicos específicos, podem ser utilizados com vantagem, em muitos casos.

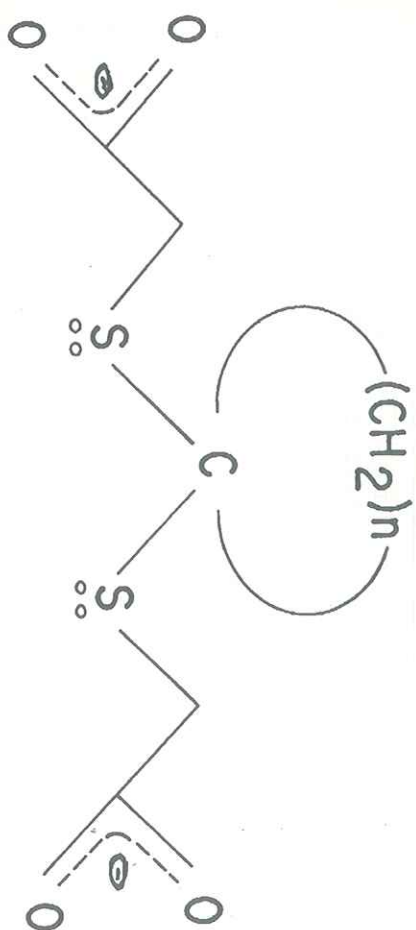


FIGURA 1 - Thiocetais do Ácido Tioglicólico e Cetonas Cíclicas (n = 4,5).

Material e métodos

Preparação dos reagentes

O ACP TG foi preparado a partir da mistura equimolar dos reagentes puros ciclopentanona e ácido tioglicólico à temperatura inferior a 40°C, sob catalise ácida (gotas de HCl concentrado) e boa agitação, por duas horas. Após conveniente recristalização em meio aquoso (40°C), obteve-se um rendimento de 40% para ACP TG. Procedeu-se, então, à caracterização do ligante com a determinação do ponto de fusão (129°C) e dos espectros de infravermelho e de espectrofotometria de ressonância nuclear magnética (^1H e ^{13}C), bem como do melhor solvente (mistura etanol:água 1:4).

Preparação do complexo

As características e as propriedades espectrais do complexo do ACP TG com Ag^+ foram comprovadas pelos métodos das variações contínuas e da razão molar 8^{-11} , com auxílio de método gráfico computacional (programa estatístico Grapher) (Tabela 1). Não foi possível aplicar o método da razão das tangentes porque, nas condições otimizadas para a análise, tão logo a concentração do metal supera relação molar 1:1 metal:ligante, observa-se drástica redução de solubilidade (Tabelas 1 e 2).

Tabela 1 - Condições para a determinação espectrofotométrica do complexo ACTG/ Ag^+

Condições	ACTG/ Ag^+
Relação molar	1:1
Solvente*	água/etanol
Influência do pH (4,0 - 8,0)	Desprezível
pH _{ótimo}	5,0
$\lambda_{\text{ótimo}}$ (nm)	270
$a_{\lambda, \text{ótimo}}$ (mol. l ⁻¹ . cm ⁻¹)	2400
Lei de Lambert-Beer (µg. ml ⁻¹)	2,6 - 15,6
Sensibilidade Sandell (mg. cm ⁻²)	0,02
$C_{\text{mín}}$ (10 ⁻⁵ M)	2,08
E_{rel} (%)**	-1,0

* 1% de etanol.

** Relativo à determinação por E.A.A.-FG.

Tabela 2 - Verificação da estabilidade do complexo ACP TG/ Ag^+ , em solução

Complexo*	Cubeta 1 cm		Cubeta 2 cm	
	(M)	(A)	(M)	(A)
ACTG/ Ag^+	1,0.10 ⁻⁴	0,42	0,5.10 ⁻⁴	0,39

* Variação da ordem de -7,1% (leituraz em pH_{ótimo} e $\lambda_{\text{ótimo}}$).

A estabilidade do complexo foi verificada pelo método da diluição⁹ (Tabela 2). O pH_{ótimo} foi estabelecido como sendo o pH 5,0, embora a faixa de trabalho estenda-se de 4,0 a 8,0. A curva de absorção característica do complexo, em pH_{ótimo}, pode ser observada na Figura 2. Adotou-se o comprimento de onda de 270 nm como o $\lambda_{\text{ótimo}}$ para a determinação espectrofotométrica de Ag^+ com ACP TG em virtude de constituir ponto de inflexão da curva, com máxima absorvância do complexo. Observa-se, também, em 350 nm um outro ponto de inflexão, utilizável para a determinação espectrofotométrica de Ag^+ , que fornece, porém, valores menores de absorvância, relativamente. Todos os reagentes usados foram do maior grau analítico disponível e toda água utilizada, destilada-desionizada. Amostras em branco foram corridas paralelamente. Os aparelhos utilizados foram: espectrofotômetro UV-visível Perkin Elmer 124, espectrofotômetro infravermelho Perkin Elmer 599B, espectrofotômetro de absorção atômica Perkin Elmer 3030 (HGA 400) e espectrômetro de ressonância magnética nuclear de $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ Bruker AC80.

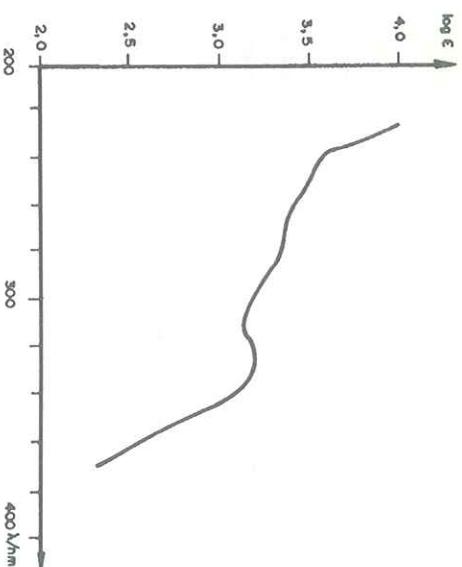


FIGURA 2 – Curva de absorção do complexo ACPPTG/Ag⁺ na região do ultravioleta.

Curva de calibração para determinação de Ag⁺

Em cinco séries de sete balões aferidos, de 50 ml, foram adicionados: 0,0; 3,0; 6,0; 9,0; 12,0; 15,0 e 18,0 ml de solução de Ag⁺ 5,0x10⁻⁴ M, completando-se o volume com solução aquosa (1% etanol) de ACPPTG 5,0x10⁻⁴ M. As soluções foram previamente ajustadas em pH_{ótimo} 5,0, e as leituras de absorvâncias, efetuadas após decorridos 20 minutos, em λ_{ótimo} 270 nm, à temperatura ambiente. O cálculo da melhor reta foi obtido com auxílio do método dos mínimos quadrados (programa Grapher): Y = 0,0382167X + 0,00251415 [Y = Absorvância; X = concentração de Ag⁺ em ppm (m/v)]. Aplicando-se o teste F, obteve-se o valor de 9907,2, altamente significativo.

Determinação espectrofotométrica de prata em amostra real com auxílio do ACPPTG

Após conveniente solubilização ácida da amostra de amalgama dentário, com auxílio de ácido nítrico (15 ml) e de ácido sulfúrico (gota) concentrados, obteve-se uma solução-estoque final (50 mg de amalgama dentário/250 ml). A partir desta, fez-se conveniente diluição. Da mesma forma como na obtenção da curva de calibração, tomaram-se alíquotas da solução diluída da amostra real e procedeu-se como para a série de padrões. Para a determinação da reprodutibilidade do método, tomaram-se 10 alíquotas da solução-estoque da amostra real, diluindo-as convenientemente. Procedeu-se, também, da mesma maneira como descrito na determinação da curva de calibração.

Verificação de íons interferentes para o método UV-espectrofotométrico com ACPPTG

Mantendo-se constante a concentração dos reagentes, como prescrito para a determinação de prata, variou-se a concentração de diversos íons, possíveis interferentes, dentre eles, Cu²⁺, Co²⁺, Zn²⁺, Pb²⁺, Cl⁻, CO₃²⁻, CrO₄²⁻ e SO₄²⁻.

A influência de diversos íons interferentes pode ser observada na Tabela 3. Todos os resultados foram testados quanto à existência de valores marginais com auxílio do teste Q.

Tabela 3 – Verificação de interfaces para o método espectrofotométrico de determinação de prata com ACPPTG (em pH_{ótimo} 5,0 e λ_{ótimo} 270 nm)

Íons interf.	Relação Ag ⁺ /interf.	Concentração Ag ⁺ presente	Concentração Ag ⁺ encontrado	Desvio (%)
Cu ²⁺	1:1	7,6	16,9	+122,4
	1:1	7,6	7,6	-
Co ²⁺	1:2	7,6	7,6	-
	1:5	7,6	pp*	pp*
Zn ²⁺	1:1	7,6	7,6	-
	1:2	7,6	7,3	-3,9
Pb ²⁺	1:5	7,6	pp*	pp*
	1:1	7,6	10,2	+34,2
Cl ⁻	1:2	7,6	pp*	pp*
	1:1	7,6	6,2	-18,4
CO ₃ ²⁻	1:2	7,6	5,2	-31,6
	1:1	7,6	7,6	-
	1:5	7,6	7,6	-
	1:10	7,6	7,6	-
CrO ₄ ²⁻	1:50	7,6	7,6	-
	1:0,5	7,6	10,9	+43,4
CrO ₄ ²⁻	1:0,5	7,6	7,6	+43,4
	1:1	7,6	13,3	+75,0
SO ₄ ²⁻	1:1	7,6	7,6	-
	1:2	7,6	7,6	-
	1:5	7,6	7,6	-
	1:10	7,6	7,6	-
Br ³⁺	1:50	7,6	7,6	-
	1:100	7,6	pp*	pp*
	1:1	7,6	pp*	pp*

* pp: precipitado

Como esperado, a variação de tensão no ciclo (Figura 1) altera significativamente a capacidade de complexização desta classe de ligantes: o derivado correspondente da cicloexanona (n=5) demonstra afinidade para mercúrio e paládio³, enquanto o da ciclohexanona (n=4), para prata, exclusivamente.

O ACPPTG é solúvel em mistura água/etanol, bem como seu complexo com Ag⁺. A espectrofotometria de infravermelho nada permite concluir em relação à estrutura do ligante. Por espectroscopia de RMN de ¹H e ¹³C, observam-se desdobramentos característicos de S-CH₂-COO, em 3,9 ppm; e de S-C-S, em 68,0 ppm; e, em DEPT 135°, sinal em 68,0 ppm (S-C-S), em 174,2 ppm (-COO) e, em 42,0, 34,3 e 25,1 ppm, sinais de -CH₂- (atribuídos aos três tipos de carbonos metilênicos da estrutura). O complexo ACPPTG/Ag⁺ apresenta espectro de absorção no UV com $\lambda_{\text{máximo}}$ 270 nm (inflexão da curva ascendente).

Não foi possível obter-se cristais do complexo correspondente (ACPPTG/Ag⁺) e, portanto, a determinação da estrutura no estado sólido ficou prejudicada.

Variando-se o pH da solução do complexo ACPPTG/Ag⁺, entre 4,0 e 8,0, não se observou nenhum deslocamento significativo do $\lambda_{\text{máximo}}$, nem mudança apreciável do valor da absorvância molar do complexo.

A razão molar metal:ligante, em 5,0 (1:1), foi confirmada por dois métodos distintos^{12,13}, confirmando dados da literatura para complexos semelhantes⁴. A estabilidade do complexo em solução é apreciável, conforme constatado pelo método da diluição. Não foi possível determinar com exatidão a constante de estabilidade do complexo ACPPTG/Ag⁺, via espectrofotométrica, em virtude de ocorrer precipitação do complexo tão logo a razão metal:ligante superasse 1:1 (neutralização da carga elétrica do complexo, possivelmente).

Na determinação UV-espectrofotométrica de Ag⁺, com ACPPTG, a lei de Lambert-Beer é obedecida nas faixas de 2,6 e 15,6 $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$. A sensibilidade de Sandell foi calculada como sendo de 0,02 $\mu\text{g}\cdot\text{Ag}\cdot\text{cm}^{-2}$. Os resultados da verificação da reprodutibilidade do método espectrofotométrico podem ser vistos na Tabela 4.

Tabela 4 – Verificação da reprodutibilidade do método UV-espectrofotométrico do ACPPTG para prata (em amostra de amálgama dentário)

Média	129,34
Desvio padrão da média	1,29
Limite de detecção	9,25
Intervalo de confiança	129,34 ± 2,99

Dos interferentes investigados, o íon cobre pode constituir sério problema se a medida de absorvância for feita em 270 nm; no entanto, utilizando-se EDTA como mascarante e o comprimento de onda de 335 nm, esta interferência pode ser afastada. Em relação à aplicação do método UV-espectrofotométrico, na determinação de Ag⁺, em amostra real, e, comparativamente com EAA-FG, os resultados podem ser observados na Tabela 5.

Tabela 5 – Análise de amostra real: determinação de prata em amálgama dentário (Conven Alloy, Johnson & Johnson, lote n° 9 x 2/set 83)

Método*	Concentração de prata (%)
EUV/ACPPTG	59,3
EAA-FG	60,8

* EUV/ACPPTG = espectrofotometria no Ultravioleta com ACPPTG; EAA-FG = espectrofotometria de absorção atômica no forno de grafite

Conclusões

A variação programada da tensão do anel nesta classe de ligantes, como ficou aqui demonstrado, pode constituir interessante objeto de estudo em absorciometria UV-visível, como também, tema para investigações físico-químicas e/ou teóricas.

A aplicação do ACPPTG à análise espectrofotométrica de prata em produto odontológico (amálgama dentário) permite concluir, por outro lado, que os resultados são comparáveis àqueles obtidos por espectrofotometria de absorção atômica em forno de grafite. A repetibilidade e a reprodutibilidade do método UV-espectrofotométrico para Ag⁺, da análise de amostra real, é excelente.

O método UV-espectrofotométrico do ACPPTG para a determinação de Ag⁺, desconsiderando-se eventual problema de interferência, não sendo sensível à variação de pH e sendo de fácil e baixo custo de preparação, de boa seletividade, sensibilidade, exatidão e reprodutibilidade, relativamente, tal método pode ser recomendado como procedimento alternativo para a análise espectrofotométrica do metal investigado.

DRESSLER, V. L. et al. Cyclopentyliden-bis(thioglycolic) acid as reagent for the spectrophotometric determination of silver. *Ecl. Quim.*, São Paulo, v. 17, p. 17-24, 1992.

■ **ABSTRACT:** CPTGA was prepared from cyclopentanone and thioglycolic acid and its applicability to UV-spectrophotometry of the metal Ag(I) was studied. Based on analysis of real sample of these metal as well as by comparison with furnace atomic absorption spectroscopy the performance of the proposed method was evaluated.

■ **KEYWORDS:** Spectrophotometry, thiopoly-carboxylic acid, silver.

Referências bibliográficas

1. PITOMBO, L. R. M. *Anal. Chim. Acta*, v. 62, p. 103, 1972.
2. NAPOLI, A. *An. Chim.*, v. 68, p. 365, 1978.
3. ANZOLIN, F., MARTINS, A. F. *Ciência e Natura (UFESM)*, v. 11, p. 69, 1989.
4. OLIVEIRA NETO, G. Tese de Doutorador, USP, 1972.
5. PITOMBO, L. R. M. *Anal. Chim. Acta*, v. 46, p. 158, 1969.
6. NAPOLI, A., PAOLLO, M. *Mikrochim. Acta*, v. 2, p. 197, 1978.
7. KIELLING, J. A., ANZOLIN FILHO, E., MARTINS, A. F. *An. Acad. Bras. Ciênc.*, 1991. (No prelo)
8. GONÇALVES, M. L. S. *Métodos Instrumentais para Análise de Soluções - Análise Quantitativa*. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1985, p. 69.
9. WILLARD, H., MERRIT, L. J., DEAN, J. *Análise Instrumental*. 2. ed. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1979, p. 140.
10. BABKO, A., PILIPENKO, A. *Photometric Analysis - General Principles and Working Tools*, Mir Publishers, Moscou: 1971, p. 51.
11. SKOOG, D. A., WEST, D. M. *Principles of Instrumental Analysis*. New York: Holt, Rinehart and Wiston, 1971, p. 107.
12. YOE, J. H., JONES, A. L. *Ind. Eng. Chem. Anal. Edition*, v. 16, p. 111, 1944.
13. VOSBURGH, W. C., COOPER, G. R. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 63, p. 437, 1941.

Recebido em 5.11.1991.

Aceito em 20.1.1992.